

단 신

1,4-Diethoxy 또는 1,4-Diamino기를 포함하는 1,4-Dibora-2-cyclohexene 유도체들의 안정성과 착물 생성

嚴在國* · 李鍾伍 · 安熙源

계명대학교 자연과학대학 화학과

(1997. 8. 1 접수)

Stabilities and Complex Formation of 1,4-Dibora-2-cyclohexene Derivatives Containing 1,4-Diethoxy or 1,4-Diamino Groups

Jae-kook Uhm*, Jong-o Lee, and Hee-Won An

Department of Chemistry, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea

(Received August 1, 1997)

우리들은 1,4-dibora-2-cyclohexene 유도체를 실온에서 안정하게 생성 분리하였고, 이들의 몇 가지의 성질을 조사하였으며, 또 이들을 ligand로 이용한 여러 종류의 double-decker, triple-decker 착물을 합성하여 이들의 성질을 밝힌 바가 있다.^{1~5} 봉소 두 원자를 포함하고 이중결합 두 개를 갖는 6각형 고리 화합물은 Timms가 최초로 생성한 1,4-difluoro-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene이었다.⁶ Herberich는 ferrocenyl 유도체로부터 1,4-dimethoxy-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene을 생성 분리하였다.⁷ Lipscomb는 1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene과 같은 화합물은 고리전체에 전자 부족으로 *nido*-hexacarbaborane을 생성시키므로 실온에서 불안정함을 밝혔다.⁸ 즉 봉소 두 원자를 포함하는 cyclohexadiene 고리에서 봉소 원자에 불소 또는 산소와 같은 전자밀도에 큰 영향을 주는 원자가 결합되면 안정하게 분리 할 수 있었으나, 탄소와 같은 원자가 결합되면 불안정함을 알 수 있었다. 그렇지만 봉소 두 원자를 갖는 cyclohexene 고리는 몇 가지 치환체가 결합되어도 안정하며, 이것의 cyclohexadiene의 성질과는 많이 다르다.¹ 이러한 성질 중 안정화 정도를 알기 위하여 이들 cyclohexene 치환체의 ¹¹B NMR의 화학적 이동값을 조사하였으며, 이들의 δ 값이 크면 클수록 치환체들의 안정화가 어떻게 되는지를 알아 보고자 한다. 또 이들 치환체 중에서 ethoxy- 또는 amino-기를 갖는

유도체는 전자밀도에 큰 영향을 줌으로 성질이 다를 것으로 예상된다. 따라서 이들 유도체는 전이금속인 코발트 금속과 착물을 생성시켜 봄으로서 그 안정도를 비교하였다.

실험

모든 반응과 조작은 Schlenk 기술을 이용하였으며, 건조하고 순수한 질소와 Ar 기류하에 수행되었다. 용매는 일반적인 정제방법에 따라 Aldrich사, Merck사 제품에 Ar가스를 불어 주면서 potassium, sodium, 그리고 CaH₂와 benzophenone 등을 가한 후 장시간 증류한 것을 사용하였다. NMR기는 Bruker AC-200, Bruker WH-300, Bruker WX-360, ¹¹B-NMR은 Jeol FX-90Q, Bruker AC-200, mass-spectra는 Varian MATCH-7을 이용하여 얻었고, ESR기는 Varian Instruments ESR spectrometer EE3로 확인하였고, 각 생성물의 용점은 Thomas-Hoover기기로 측정하였다. 본 연구에 사용된 시약은 Aldrich 그리고 Merck사 제품을 정제하여 사용하였으며, 특히 (Cl₂Al)₂C₂H₄,⁹ (Cl₂B)₂C₂H₄,¹ (I₂B)₂C₂H₄,¹ (η⁵-C₅H₅)Co(C₂H₄)₂,¹⁰ 등과 같은 출발물질은 본 연구실에서 직접 제조하여 사용하였다.

1,4-Diiodo-2,3-dimethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene
(1)의 생성. 이미 합성했던 방법을 따랐으며, 생성

물의 NMR 결과가 문헌치와 일치하였다.¹

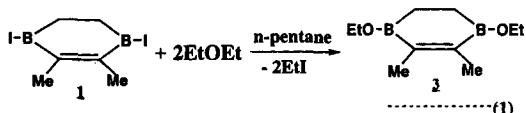
수율 : 80%, ^{11}B NMR(C_6D_6) δ : 72.5 ppm

1,2,3,4-Tetramethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene(2)

의 생성. 문헌의 방법으로 생성했으며, NMR 결과가 문헌치와 일치하였다.¹

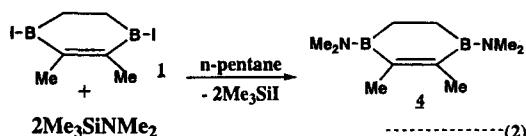
수율 : 75%, ^{11}B NMR(C_6D_6) δ : 73.5 ppm

2,3-Dimethyl-1,4-diethoxy-1,4-dibora-2-cyclohexene(3)의 생성. 식(1)과 같은 방법으로 생성했으며, NMR 결과가 문헌치와 일치하였다.¹



수율 : 72.4%, ^{11}B NMR(C_6D_6) δ : 53.8 ppm

2,3-Dimethyl-1,4-di-(*N,N*-dimethylamino)-1,4-dibora-2-cyclohexene(4)의 생성. 식(2)와 같은 방법으로 합성했으며, NMR 결과가 문헌치와 일치하였다.¹



수율 : 68%, ^{11}B NMR(C_6D_6) δ : 43 ppm

2,3-Dimethyl-1,4-diethoxy-1,4-dibora-2-cyclohexene(3)의 코발트 착물 생성. 50 mL Schlenk tube를 Ar 가스로 치환한 후 화합물 3을 200 mg(1.03 mmol) 넣고 $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ 220 mg(1.22 mmol)를 가한 후 석유에테르를 용매로 25 mL 넣고 0°C의 반응온도를 유지하면서 Ar 가스를 불어주면서 60시간이상 반응시켰다. 반응용액은 짙은 갈색으로 변했으며 TLC 결과 반응이 되었음을 확인하였다. 0°C에서 silica gel관 크로마토그래프에 의해 생성물을 분리하였다. 첫 번째 분리되는 선홍색 부분과 두 번째 분리되는 녹색 부분을 빨리 용매를 제거한 후 두 부분으로 나누어 NMR 확인 및 단결정을 얻기위하여 용액 상태로 Schlenk tube에 넣어 dry-ice에 보관하였다.

Double-decker complex, 11: 수율; 145 mg(0.46 mmol, 45%) mp; 30°C 부근에서 분해

^1H NMR(C_6D_6) δ : 4.20(s, 2H), 4.18(s, 5H), 3.54(q, 4H), 1.54(s, 6H), 1.02(t, 6H)

^{11}B NMR(C_6D_6) δ : 23.4 ppm.

M.S.(EI) : m/e(%) = 316(M^+ , 100), 301[($\text{M}-\text{CH}_3$) $^+$,

12], 260{[($\text{M}-\text{BOCH}_2\text{CH}_3$) $^+$]}, 9.8}, 124[(CpCo) $^+$, 43]

녹색 착물(triple-decker) : 수율; 104 mg mp; 실온에서 측정하지 못함

불안정하여 분석할 수 없었으며 색깔이나 성질로 판단할 때 triple-decker 착물로 생각되었다.^{1~3}

2,3-Dimethyl-1,4-di-(*N,N*-dimethylamino)-1,4-dibora-2-cyclohexene(4)의 코발트 착물 생성. Ar 가스로 치환한 50 mL Schlenk tube에 고리 화합물 4를 200 mg(1.04 mmol) 취하고 $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ 216 mg(1.2 mmol)을 넣고, 용매로 석유에테르 25 mL를 채우고 0°C에서 Ar 가스를 불어주면서 24시간 반응시켰다. 반응 혼합물은 짙은 갈색용액으로 변했고 0°C silica gel 관크로마토그래피에 의해 생성물을 분리하였다. 첫번째 분리되는 부분은 짙은 오렌지색이었으며, 두 번째 부분은 짙은 녹색으로 완전히 분리되었다. 이들 생성물은 실온에서 상당히 불안정하며 분해하여 검은색으로 변했다.

Double-decker complex, 12 수율 : 120 mg(0.38 mmol : 36.7%) mp: 26°C(실온에서 즉각 분해)

^1H NMR(C_6D_6) δ : 4.42(s, =CH), 4.04(s, C_5H_5), 2.43, 2.51[s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 1.64(s, CH_3)

^{11}B NMR(C_6D_6) δ : 26.5 ppm

MS(EI) : m/e(%) = 314(M^+ , 42.8), 299[($\text{M}-\text{CH}_3$) $^+$, 12.7], 259{[($\text{M}-\text{BN}(\text{CH}_3)_2$) $^+$], 13}, 124[($\text{M}-\text{L}$) $^+$, 17.2]

녹색 착물(triple-decker complex) 수율 : 96 mg mp: 실온에서 측정하지 못함

불안정하여 spectrometer에 의한 분석을 하지 못하였으나 분리과정중 색깔과 성질로 보아 triple-decker 착물로 추정되었다.^{1~3}

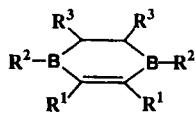
결과 및 고찰

1,4-Dibora-2-cyclohexene 유도체의 성질. 본 연구에서 가장 기본적으로 얻어지는 고리 물질이 1,4-diido-1,4-dibora-2-cyclohexene(1)이다. 이 화합물에서부터 여러가지 유도체의 생성이 가능한데 식(1), (2)로부터 얻어진 생성물의 ^{11}B NMR의 δ 값을 비교하고자 한다. 봉소 원자에 전자밀도를 증가시켜 주는 원자나 기가 결합되었을 때는 가려막기 효과에 의해 δ 값이 적은 것으로 측정되었다. 앞에서도 보았듯이 봉소 원자에 alkyl기로 치환된 유도체(2)들은 그 값이 70 ppm 이상을 나타내었고, 이 화합물은 저

온에서 potassium과 같은 alkali 금속으로 환원할 때 radical anion으로 존재하는 것을 ESR로 확인이 되었다.¹ 유도체 3, 4들도 같은 조건에서 환원하면 분해하였으므로 그 환원상태를 ESR로 확인하지 못하였다. 이러한 사실은 이들 유도체들이 안정하지 못하다고 볼 수 있다. 즉 봉소 원자에 전자밀도를 증가시켜주는 치환기가 결합되면 상대적으로 전자밀도가 증가하여 벗김효과(deshielding effect)를 일으켜 ¹¹B-NMR의 화학적이동 값이 낮아지고, cyclohexene 고리의 전자밀도에 영향을 주어 부가적인 작용을 할 때 그만큼 안정하지 못한 것으로 생각된다.¹¹ 치환기로 전자를 공여(donating)해 주는 것으로써 그 작용이 큰 dimethylamino 기가 diethoxy 기 보다 ¹¹B의 δ값을 작게 갖는 즉 고자기장(high field)으로 이동하는 현상을 볼 수 있다. Table 1에 몇 가지 유도체의 ¹¹B δ값을 비교하여 나타내었으며 화합물 2를 기준으로 잡았을 때 그 값의 차이가 크면 클수록 cyclohexene 고리의 전자밀도를 높혀주고 따라서 외부의 영향을 많이 받는다고 볼 수 있다.^{1,11} 따라서 이들 몇몇 유도체들의 상대적인 안정도를 비교하기 위하여 상기의 환원에 의한 ESR측정 방법과 다음의 착물생성을 비교하였다.

이방법은 이들 유도체들이 화학결합으로 생성된 화합물의 안정도를 확인하는 것이며,¹⁻³ 이들 유도체와 금속원자와의 배위결합을 하여 얻어지는 착화합물의 안정도를 비교할 수 있다. 이미 본 연구자들은 유도체 2와 Fe, Co, Ni 등의 전이금속들과 반응시켜 double-decker, triple-decker 류의 착물을 생성하였으며 이들의 성질을 조사하였다. 이들 착물들은 실온에서 상당히 안정하여 장시간 동안 보존할 수 있었다.¹⁻⁵

Table 1. Cyclohexene 유도체들의 ¹¹B δ값의 비교($\Delta\delta = \delta_2 - \delta_n$)

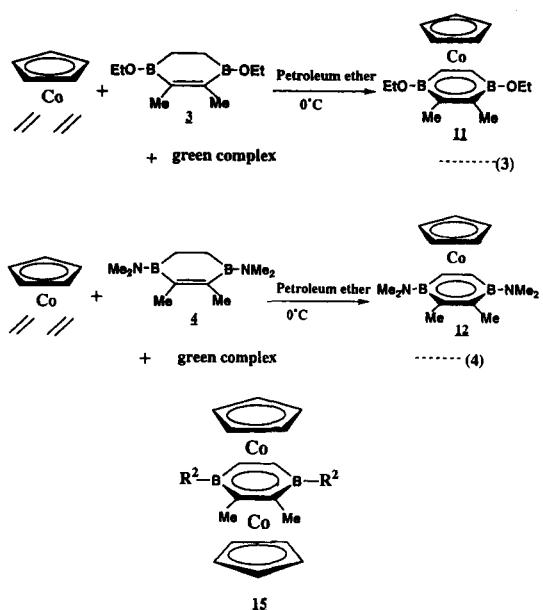


Derivatives	Substituent			$\delta^{11}\text{B}$	$\Delta\delta$
	R ¹	R ²	R ³	(ppm)	
2	Me	Me	H	73.5	0
1	Me	I	H	72.5	1
3	Me	OEt	H	53.8	19.7
4	Me	NMe ₂	H	43.0	30.5

유도체 3,4와 코발트 착물의 생성. 1,4-Dimethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene 유도체(2)의 가장 큰 성질중의 하나는 이들이 전자를 공여하여 금속과 π-착물을 생성하는 것이다.¹⁻³ 확인된 반응메카니즘은 먼저 금속과 cyclohexene 유도체의 이중결합과 π-결합을 형성하고 다음은 단계적으로 두 개의 수소를 각각 이탈시키고 이루어지는 이중결합과 다시 π-결합을 형성한다. 따라서 ligand는 cyclohexadiene으로 네 개의 π-전자를 공여하여 비편재화(delocalization)된 고리화합물로 거의 평면을 이루게 된다. 이렇게 하여 적절한 수율로 여러종류의 π-착물이 생성된다.¹⁻⁵

같은 방법으로 유도체 3, 4와($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Co(C₂H₄)₂를 각각 반응시켰다. 처음에는 반응조건을 유도체 2를 반응 시킬때와 꼭같이 하였더니¹⁻³ 실온에서 분리하는 동안에 점차 분해하여 생성물을 거의 얻을 수 없었다. 그러므로 반응온도를 0°C로 장시간 반응시킨 후 TLC에 의해 반응이 이루어졌음을 확인하였으며, 또 분리할 때 0°C에서 silica gel 관크로마토그래피를 이용하였다. 비교적 적절한 수율로 생성물이 얻어졌으며 신속히 용매를 제거하고 즉시 NMR과 mass-spectrometer로 확인하였다. 단결정을 얻기위해 용액을 Schlenk tube에 넣어 dry-ice에 보관했던 부분은 이를후에 분해하여 검은색으로 변하였다. 유도체 2를 ligand로 하는 착물은 실온에서도 비교적 장시간 존재하는데 비해 본 연구에서 얻어진 착물은 저온에서도 불안정하였다. 유도체 3, 4 가운데 3과 결합된 착물이 4와 결합된 착물보다 열역학적으로 안정함을 확인하였다. 즉 착물 11, 12에서 12가 용접측정과 spectrometer에 의해 분석하기 어려울 정도로 더 불안정 함을 볼 수 있는데, 이러한 결과는 유도체 2, 3, 4에서 ¹¹B의 δ값이 크면 클수록 안정하다고 볼 수 있는 것과 일치한다. 따라서 이들 유도체의 안정성은 다음 순서로 표시할 수 있다. 2 > 1 > 3 > 4

착물 11, 12의 구조는 유사한 연구를 통해 얻은 결과로부터 식 (3), (4)와 같으며, 이들의 특징적인 ¹¹B의 δ값이 double-decker인 경우 22-28 ppm이며^{1-5,12-14} 두가지 화합물 11, 12에서 각각 23.4와 22.5 ppm의 값을 가져 이 범위에 해당함을 볼 수 있다. 또 유도체, 2와 반응된 착물중 double-decker 몇 종은 분자구조가 밝혀졌기 때문에 이들을 참고로 하여 가능한 구조를 결정하였다.^{1,14}



또 cyclohexadiene 고리에서 이중결합 탄소에 결합된 수소는 ^1H 의 δ 값이 4.20과 4.42 ppm에 각각 피크를 나타내어 수소 두 원자가 이탈되었음을 나타낸다. 이러한 현상은 앞에서 밝혔던 반응 메카니즘과도 같은 경로로 진행되었음을 알 수 있다. 또 cyclopentadienyl 피크 ^1H 의 δ 값이 4.18과 4.04에 각각 나타났다. 특히 이들의 분자량 피크도 예상치와 정확히 나타났으며 각각 토막의 피크들도 이전의 연구와 같은 경향을 보였다.¹⁻³ 또 유도체 3, 4와 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ 를 반응시켜 분리할 때 각각의 경우 착물 11, 12 외에도 녹색의 결정체를 동시에 얻을 수 있었으며 이전의 실험결과와 비교하면 이물질은 triple-decker 착물로 생각할 수 있다.¹⁻⁴ 예상되는 구조는 15와 같지만 너무 불안정하여 분리 확인할 수 없었다. 이들 화합물의 안정성을 double-decker, 11, 12와 비교했을 때 분석기기로 확인하지 못할 정도로 더 불안정하였으며, 이와 같은 사실은 앞선 연구에서도 비슷한 경향을 볼 수 있었다.¹⁻⁴ 본 연구에 대한 결론은 몇 가지 1,4-dibora-2-cyclohexene 유도체의 안정

성을 조사하는 방법으로 ^{11}B 의 δ 값을 비교했으며, 또 전이금속인 코발트와의 착물을 새로이 생성하여 분리 확인하였으며 이들의 안정성을 비교하였다.

본 연구는 계명대학교 1996학년도 비사연구비의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

인용 문헌

- Uhm, J. K.; Hu, D.; Zenneck, U.; Pritzkow, H.; Siebert, W. *J. Korean Chem. Soc.* **1990**, *34*, 490.
- Woerner, K. F.; Uhm, J. K.; Pritzkow, H.; Siebert, W. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1239.
- Uhm, J. K., *Ph.D Dissertation*, Univ. Heidelberg, 1987.
- Uhm, J. K.; Siebert, W. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1992**, *13*, 528.
- Uhm, J. K.; Siebert, W. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1996**, *17*, 206.
- Timms, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4585.
- (a) Herberich, G. E.; Hessner, B.; Huttner, G.; Zsolnai, L. *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 471. (b) Herberich, G. E.; Hessner, B.; Beswetherick, S.; Howard, J. A. K.; Woodward, P. J. *Organometal. Chem.* **1980**, *192*, 421.
- Camp, R. N.; Marynick, D. S.; Graham, G. D.; Lipscomb, W. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6781.
- Martin, H.; Brettinger, H. *Z. Naturforsch.* **1985**, *40B*, 182.
- Jonas, K.; Kruger, C. *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 513.
- Noeth, H.; Wrackmeyer, B. *NMR Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer-Verlag, Heidelberg 1978.
- (a) Siebert, W.; Ender, U.; Herter, W. *Z. Naturforsch.* **1985**, *40B*, 326. (b) Ender, U., *Ph.D. Dissertation*, Univ. Heidelberg, 1984.
- (a) Edwin, J.; Boehm, M. C.; Chester, N.; Hoffmann, D. M.; Hoffman, R.; Pritzkow, H.; Siebert, W.; Stumpf, K.; Wadeppohl, H. *Organometallics* **1983**, *2*, 1666. (b) Kuhlmann, T.; Siebert, W. *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 1046.
- Siebert, W., *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 943.